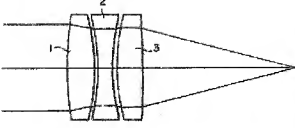


Achromatic lens for ultraviolet rays

Patent number: DE4008383
Publication date: 1990-09-20
Inventor: YAMADA NOBUSUKE (JP); TSUKUMA KOJI (JP); FUJII TETSUO (JP); SEGAWA HIDEAKI (JP); KONDO SHINICHI (JP); HONTA KEISHI (JP)
Applicant: TOSOH CORP. (JP)
Classification:
International: C03C3/06; C03C3/076; C03C3/089; G02B1/00; G02B13/14; C03C3/06; C03C3/076; G02B1/00; G02B13/14; (IPC1-7): C03C3/06; C03C3/089; C03C4/00; G02B1/00; G02B9/02; G03F9/00
European: C03C3/06; C03C3/076; C03C3/089; G02B1/00; G02B13/14B
Application number: DE19904008383-19900315
Priority number(s): JP19890062173-19890316; JP19890069278-19890323

Also published as:
US5028967 (A1)

Abstract not available for DE4008383
Abstract of corresponding document: US5028967
An achromatic lens for ultraviolet rays constituted by (A) high-purity silica glass having a purity of 99.9% or more, or fluorine-containing, high-purity silica glass having a purity of 99.9% or more; and (B) silica glass containing germanium dioxide or silica glass containing germanium dioxide and boron oxide.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

United States Patent (19)

Yamada et al.

[11] Patent Number: 5,028,967

[45] Date of Patent: Jul. 2, 1991

[54] ACHROMATIC LENS FOR ULTRAVIOLET RAYS

[75] Inventors: Nobusuke Yamada, Machida; Koji Tsukuma, Atsugi; Tetsuo Fujii, Yamato; Hideaki Segawa, Shinjoh; Kondo, both of Yokohama; Keishi Honta, Zama, all of Japan

[73] Assignee: Tosoh Corporation, Shinnanyo, Japan

[21] Appl. No.: 494,393

[22] Filed: Mar. 16, 1990

[30] Foreign Application Priority Data

Mar. 16, 1989 [JP] Japan 1-62173
Mar. 23, 1989 [JP] Japan 1-69278

[51] Int. Cl. G02B 9/14

[52] U.S. Cl. 350/1.2; 350/475; 372/101

[58] Field of Search 350/1.1, 1.4, 1.7, 474, 475; 372/57, 101

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

3,517,979 6/1970 Lowenthal 350/1.2
4,050,778 9/1977 Fietschman 350/1.2
4,461,546 7/1984 Muffoletto et al. 350/1.3
4,494,819 1/1985 Lidwell 350/1.1
4,671,219 10/1989 Cooper 350/1.4

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

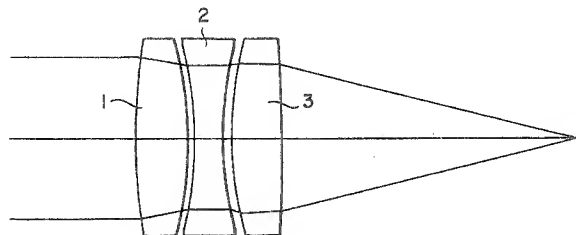
0458798 1/1975 U.S.S.R. 350/1.2

Primary Examiner—Rodney B. Bovernick
Attorney, Agent, or Firm—Oblon, Spivak, McClelland, Maier & Neustadt

ABSTRACT

An achromatic lens for ultraviolet rays constituted by (A) high-purity silica glass having a purity of 99.9% or more, or fluorine-containing, high-purity silica glass having a purity of 99.9% or more; and (B) silica glass containing germanium dioxide or silica glass containing germanium dioxide and boron oxide.

12 Claims, 1 Drawing Sheet



19 BUNDESREPUBLIK 21 Offenlegungsschrift
DEUTSCHLAND 11 DE 4008383 A1



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 40 08 383.7
22 Anmeldetag: 15. 3. 90
23 Offenlegungstag: 20. 9. 90

25 Int. Cl. 9:
G 02 B 1/00
G 03 F 9/00
G 02 B 9/02
C 03 C 3/06
C 03 C 4/00
C 03 C 3/089

DE 4008383 A1

30 Unionspriorität: 32 33 34
16.03.89 JP 1-62173 23.03.89 JP 1-69278

31 Anmelder:
Tosoh Corp., Shinnanyo, Yamaguchi, JP

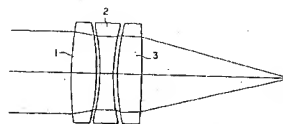
34 Vertreter:
Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Tauchner, P.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Heunemann, D., Dipl.-Phys.
Dr.rer.nat.; Rauh, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Hermann, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Schmidt, J.,
Dipl.-Ing.; Jaenichen, H., Dipl.-Biol. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anwälte; Tremmel, H., Rechtsanwalt, 8000
München

35 Erfinder:
Yamada, Nobusuke, Machida, Tokio/Tokyo, JP;
Tsukuma, Koji, Atsugi, Kanagawa, JP; Fujii, Tetsuo,
Yamato, Kanagawa, JP; Segawa, Hideaki; Kondo,
Shinichi, Yokohama, Kanagawa, JP; Honta, Keishi,
Zama, Kanagawa, JP

36 Achromat für Ultraviolettstrahlen

Achromatische Linse für Ultraviolettstrahlen, bestehend aus (A) hochreinem Quarzglas mit einer Reinheit von $\geq 99,9\%$ oder Fluor enthaltendem hochreinem Quarzglas mit einer Reinheit von $\geq 99,9\%$ und (B) Quarzglas, das Germaniumdioxid enthält oder Quarzglas, das Germaniumdioxid und Boroxid enthält.

FIG. 1



DE 4008383 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine optische achromatische Linse bzw. Linsensystem auch Achromat genannt. Die Erfindung betrifft insbesondere eine optische achromatische Linse, die verwendbar ist für Verkleinerungsprojektions-Ausrichteinrichtungen (Aligner, Stepper) bei der Ultraviolett-Lithographie usw. z. B. bei Verkleinerungsprojektions-Ausrichteinrichtungen (Aligner, Stepper), die Excimerlaser auf der Basis von XeCl, KrFy und ähnlichem einsetzen.

Bisher wurden Ausrichteinrichtungen mit Ultrahochspannungs-Quecksilberlampen als Lichtquellen für die Photolithographie bei der Herstellung von Halbleitern eingesetzt. Seit jedoch Halbleiterbausteine (LSI) einen sehr hohen Integrationsgrad erreicht haben, sind die g-Linie (436 nm) und i-Linie (365 nm) der Ultrahochspannungs-Quecksilberlampe, die in herkömmlichen Ausrichteinrichtungen verwendet werden, für die Auflösung nicht mehr ausreichend.

Zum Erhöhen der Auflösung wurden Entwicklungen gemacht, bei denen für Ausrichteinrichtungen Excimerlaser mit kürzeren Wellenlängen wie denen der XeCl, KrF und ähnlichem als Lichtquellen verwendet werden. Jedoch muß zur Erzielung der gewünschten Auflösung in diesen Ausrichteinrichtungen die chromatische Aberration beseitigt werden. Derzeit werden zum Beseitigen der chromatischen Aberration in Excimerlasern zwei Verfahren eingesetzt.

Ein Verfahren besteht darin, die Halbwertsbreite von Laserstrahlen zu verringern, so daß die chromatische Aberration in den erlaubten Bereich eingeschränkt wird und ein anderes Verfahren besteht darin, eine achromatische Linse oder Achromat in einem optischen System zu verwenden zum Korrigieren der chromatischen Aberration.

Bei dem ersten Verfahren, bei dem die chromatische Aberration unterdrückt wird auf einen erlaubten Bereich durch Verringern der Halbwertsbreite von Laserstrahlen, werden Elemente wie Etalons und Prismen und Verfahren wie Injektionssynchronisation (injection locking) und ähnliches eingesetzt zum Reduzieren der Halbwertsbreite von Laserstrahlen auf 0,003 bis 0,005 nm. Jedoch birgt die Verringerung der Halbwertsbreite von Laserstrahlen verschiedene Probleme. Zum Beispiel muß zum Kompensieren der Verringerung der Laserausgabeleistung infolge der Elementenverluste die Leistung des Lasers erhöht werden. Und zu diesem Zweck muß die Vorrichtung zum Erzeugen des Laserstrahls vergrößert werden. Außerdem treten leichter Sprengelmuster auf und es ist schwierig, eine große Projektionsfläche bereitzustellen.

Andererseits sind bei dem zweiten Verfahren, bei dem achromatische Linsen in einem optischen System zum Korrigieren der chromatischen Aberration verwendet werden, die für die wirksame Durchlässigkeit von Excimerlaserstrahlen geeigneten Materialien nur begrenzt. Die achromatische Linse besteht aus zwei Arten von optischen Materialien mit verschiedenen Dispersionen. Es ist eine Kombination aus einem hochreinen Quarzglas (Silicaglas) und einem Calciumfluorid-Einkristall (Fluorite) vorgeschlagen worden. Es ist auch vorgeschlagen worden eine achromatische Linse bestehend aus einer Kombination einer Linse, die aus synthetischem Quarzglas (Silicaglas) besteht, das Oxide von Übergangselementen, wie Titan, Eisen und ähnlichem und Oxide von Seltenerdelementen wie Lanthan, Cerium, Europium und ähnlichem enthält, und einer Linse, die aus synthetischem Quarzglas hergestellt ist, das keine Zusätze enthält, wodurch der Unterschied in der Dispersionsleistung zwischen beiden bereitgestellt wird zum Beseitigen der chromatischen Aberration (japanische Patentschrift Nr. 63-6 512).

Jedoch ist die Verwendung von Fluorit anstelle von Glas als optisches Material für Linsen mit verschiedenen Problemen verbunden. Erstens hat das Fluorit eine geringe Härte und ist damit anfällig für Kratzer. Außerdem handelt es sich um Einkristall, der eine Spaltbarkeit hat, wodurch es schwierig ist, eine glatte Linsenoberfläche zu erhalten. So ist es nicht einfach, optisches Läppen auf dem Fluorit vorzunehmen. Zusätzlich ist der Fluorit in Wasser etwas löslich, so daß seine Haltbarkeit gering ist. Darüber hinaus ist seine mechanische Festigkeit unzureichend. Wegen dieser Probleme kann Fluorit nicht in große Linsen mit einem Durchmesser von 100 mm oder mehr geformt werden.

Aus diesen Gründen sind Excimerlaser-Ausrichteinrichtungen mit optischen Systemen, die durch achromatische Linsen gebildet werden, nicht zum praktischen Einsatz gekommen.

Andererseits führen die Zusätze, die in Linsen, die aus Quarzglas mit Oxiden von Übergangselementen und Seltenerdelementen hergestellt sind, zur Ultraviolett-Absorption, was zu einer Verringerung der Durchlässigkeit und zur Erzeugung von Fluoreszenz führt. Folglich sind diese Zusätze nicht geeignet für achromatische Linsen für Ultraviolettstrahlen und sollten stattdessen entfernt werden.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte achromatische Linse für Ultraviolettstrahlen bereitzustellen, bei der die obengenannten Probleme nicht auftreten.

Diese Aufgabe wird gelöst mit den Merkmalen der Patentansprüche.

Die vorliegende Erfindung ist das Ergebnis intensiver Forschung und geht von dem Grundgedanken aus, die Mengen an Germaniumdioxid und/oder Boroxid, die dem Quarzglas zugesetzt werden, genau einzustellen. Dies hat insbesondere den Vorteil, daß der Brechungsindex und die Dispersion von Quarzglas beliebig veränderbar ist. Insbesondere treten bei der erfindungsgemäßen achromatischen Linse nicht die Probleme auf, wie sie von Fluoriten und Quarzglas mit Oxiden von Übergangselementen usw. bekannt sind. Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung sind große sehr präzise achromatische Linsen herstellbar durch Kombinieren des Quarzglases, das entweder Germanium oder Germanium und Bor enthält, mit hochreinem Quarzglas.

Gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung wird die achromatische Linse gebildet aus (A) hochreinem Quarzglas mit einer Reinheit von 99,9% oder mehr, oder Fluor enthaltendes, hochreines Quarzglas mit einer Reinheit von 99,9% oder mehr, und (B) Quarzglas, das Germaniumdioxid enthält.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform der Erfindung ist die achromatische Linse für Ultraviolettstrahlen gebildet aus (A) hochreinem Quarzglas mit einer Reinheit von 99,9% oder mehr oder Fluor enthaltendem Quarzglas mit einer Reinheit von 99,9% oder mehr, und (B) Quarzglas, das Germaniumdioxid enthält.

des, hochreines Quarzglas mit einer Reinheit von 99,9% oder mehr, und (B) Quarzglas, das Germaniumdioxid und Boroxid enthält.

Die zuvor genannten achromatischen Linsen für Ultraviolettstrahlen können Ultraviolettstrahlen mit einer Wellenlänge von 300 nm oder weniger durchlassen, so daß sie in optischen Systemen von Excimerlaser-Verkleinerungsprojektions-Ausrüstungen (aligner, stepper) eingesetzt werden können.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Beispiels und der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Querschnittsansicht eines Beispiels für den Aufbau der erfindungsgemäßen achromatischen Linse.

Im allgemeinen werden zum Aufbau einer achromatischen Linse, Linsen, die aus zwei Arten von optischen Materialien mit verschiedenen Dispersionen hergestellt sind, zusammengesetzt.

Erfindungsgemäß wird hochreines Quarzglas oder Fluor enthaltendes hochreines Quarzglas mit Quarzglas, das entweder Germaniumdioxid allein oder Germaniumdioxid mit Boroxid enthält, kombiniert.

Gemäß der ersten Ausführungsform der Erfindung setzt sich die achromatische Linse für Ultraviolettstrahlen zusammen aus einer Linse, die aus Germanium enthaltendem Quarzglas hergestellt ist, und einer Linse, die aus hochreinem Quarzglas oder Fluor enthaltendem, hochreinem Quarzglas hergestellt ist.

Gemäß der zweiten Ausführungsform der Erfindung setzt sich die achromatische Linse für Ultraviolettstrahlen zusammen aus einer Linse, die aus Quarzglas, das Germaniumdioxid und Boroxid enthält, hergestellt ist, und einer Linse, die aus hochreinem Quarzglas oder Fluor enthaltendem, hochreinem Quarzglas hergestellt ist.

Zuerst wird das hochreine Quarzglas oder Fluor enthaltende, hochreine Quarzglas, das in der ersten und zweiten Ausführungsform der Erfindung verwendet wird, nachstehend beschrieben.

Zur Erreichung des Ziels der vorliegenden Erfindung muß das hochreine Quarzglas eine Reinheit von 99,9% oder mehr haben und das Fluor enthaltende, hochreine Quarzglas sollte eine Reinheit von 99,9% oder mehr für $\text{SiO}_2 + \text{F}$ aufweisen. Zur Vermeidung insbesondere von Ultraviolettabsorption werden erfindungsgemäß Verunreinigungen wie Übergangselemente und Seitenelemente auf einige 100 ppm oder weniger reduziert, vorzugsweise einige 10 ppm oder weniger und besonders bevorzugt einige ppm oder weniger reduziert. Zum Beispiel sollte bei einer Verunreinigung durch Titan seine Konzentration 1 ppm oder weniger betragen.

Wenn das Fluor enthaltende, hochreine Quarzglas eingesetzt wird, sollte der Fluoranteil in Bezug auf den Brechungsindex möglichst hoch sein aber nur bis zu einer Höhe, die nicht die Durchlässigkeit von Quarzglas negativ beeinflusst. Der Fluoranteil beträgt daher vorzugsweise 2 bis 4 Mol-%.

Quarzpulver oder Silikatpulver, das als Rohmaterial für hochreines Quarzglas und Fluor enthaltendes hochreines Quarzglas verwendbar ist, ist nicht auf ein bestimmtes begrenzt. Es kann jedes beliebige Quarzpulver verwendet werden, z. B. Quarzpulver, das hergestellt wird aus Silikagel, das durch ein Naßverfahren erhalten wird, Silikatpulver, das durch ein Dampfphasenverfahren hergestellt wird und ähnliches. Das Quarzpulver oder Silikatpulver kann amorph oder kristallin sein. Seine durchschnittliche Teilchengröße ist nicht auf einen bestimmten Bereich begrenzt, aber im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit und die einfache Handhabung, beträgt sie vorzugsweise 0,01 bis 500 µm und besonders bevorzugt 0,5 bis 250 µm und insbesondere bevorzugt 1 bis 50 µm. Wenn letztlich wasserfreies Quarzglas, das 1 ppm oder weniger OH-Gruppen enthält, hergestellt werden soll, wird besonders bevorzugt sehr feines Quarzpulver verwendet mit einer Teilchengröße von 1 bis 10 µm. Die Reinheit des Rohmaterialpulvers ist vorzugsweise größer als 99,9% und besonders bevorzugt größer als 99,95%.

Ein hochreiner Quarzglasblock ist herstellbar nach dem Dampfphasen-Bernoulli-Verfahren, bei dem SiCl_4 mit Hilfe einer Sauerstoff-Wasserstofflampe flammenhydrolysiert wird und verdichtet wird mit einem Heißpreßverfahren, einem isostatischen Heißpreßverfahren oder ähnlichem.

Die Bedingungen für das Heißpressen (HP) sind z. B. folgende: Ein Quarzglaspulvergießling wird eingebettet in Füllpulver wie kristallinem Quarzpulver und bei einer Temperatur von $\geq 1100^\circ\text{C}$, vorzugsweise $1200-1650^\circ\text{C}$ und bei einem Druck von $\geq 5\text{ MPa}$, vorzugsweise $10-100\text{ MPa}$, gepreßt. Schließlich kann als Atmosphäre beim Heißpressen ein Vakuum von weniger 1 Pa oder ein Inertgas wie Argon, Helium oder ähnlichem vorhanden sein.

Die Bedingungen für das isostatische Heißpressen (HIP) sind z. B. folgende: Quarzpulver oder Silikatpulver wird in einer Quarzglas-kapsel abgedichtet und die Kapsel wird in Füllpulver, das mit der Kapsel nicht reagiert, wie Graphitpulver, Bornitridpulver oder ähnliches eingebettet und dann in einer HIP-Vorrichtung eingebracht. Die HIP-Temperatur ist $\geq 1100^\circ\text{C}$, vorzugsweise $1200-2000^\circ\text{C}$ und der Druck ist $\geq 5\text{ MPa}$, vorzugsweise $10-200\text{ MPa}$. Das Druckmediumgas ist ein Inertgas wie Argon.

Anstatt das Heißpressen (HP) und isostatische Heißpressen (HIP) alleine einzusetzen, können beide in Kombination eingesetzt werden. Im Fall einer Kombinationsbehandlung (HP/HIP), wird das Heißpressen bei $\geq 1100^\circ\text{C}$, vorzugsweise $1200-2000^\circ\text{C}$ und $\geq 5\text{ MPa}$, vorzugsweise $10-100\text{ MPa}$, durchgeführt und dann der sich ergebende Quarzglasblock in eine HIP-Vorrichtung eingebracht und einer HIP-Behandlung bei $\geq 1200^\circ\text{C}$, vorzugsweise $1400-2000^\circ\text{C}$ und $\geq 1\text{ MPa}$, vorzugsweise $10-200\text{ MPa}$ unterzogen.

Das Fluor enthaltende, hochreine Quarzglas kann z. B. mit folgendem Verfahren hergestellt werden: Zuerst wird Siliciumalkoxide oder SiCl_4 hydrolysiert zum Herstellen eines hochreinen Quarzglaspulvers, das dann aufgeschmolzen wird. Der sich ergebende Quarzglasgießling wird z. B. in einem Quarzglasflansch eingesetzt und in einer Sauerstoffatmosphäre auf 800°C erhitzt, zum Ausbrennen von organischen Materialien. Anschließend wird eine Behandlung zum Entfernen der OH-Gruppen durchgeführt in einer Gasmischung, die Helium und 5 bis 30% Cl_2 enthält. Es wird dann bei 1500°C unter SiF_4 -Gas oder in einer Gasmischung aus SiF_4 und Helium gesintert, so daß Fluor in das Quarzglas eintritt. Die Fluorkonzentration in dem Quarzglas kann eingestellt werden durch Steuern des Teilendrucks von SiF_4 .

Als nächstes wird das in der ersten Ausführungsform der Erfindung verwendete Quarzglas, das Germaniumdioxid enthält, beschrieben.

Im allgemeinen wird durch Hinzufügen von Germaniumdioxid zu Quarzglas der Brechungsindex oder die

Dispersion erhöht. Wenn z. B. 13,5 Mol-% Germaniumdioxid dem Quarzglas zugesetzt wird, beträgt der Brechungsindex von Quarzglas für einen Lichtstrahl (Wellenlänge 248 nm) 1,5406, 2,1% größer als der ohne Germaniumdioxid.

Hierbei ist ein wichtiger Parameter für eine achromatische Linse für Ultraviolettstrahlen die sogenannte "Abbe-Zahl". Die Abbe-Zahl wird im allgemeinen definiert als $(n_d - 1)/(n_F - n_C)$, wobei n_d ein Brechungsindex für die d-Linie (587,6 nm) von Helium und n_F und n_C jeweils die Brechungsindizes für die F-Linie (486,1 nm) und C-Linie (656,3 nm) von Wasserstoff sind. Jedoch ist sie in der vorliegenden Anmeldung als Zahl definiert, die erhalten wird durch Dividieren von (Brechungsindex bei 248,2 nm - 1) durch Dispersion bei 248,2 nm.

Wenn das Quarzglas 13,5 Mol-% Germaniumdioxid enthält, beträgt das Abbe-Zahlenverhältnis von Quarzglas ohne Zusätze zu Germaniumdioxid enthaltendes Quarzglas $[v(\text{SiO}_2)/v(\text{Ge}-\text{SiO}_2)]$ 1,12 und für 3,9 Mol-% Fluor enthaltendes, hochreines Quarzglas im Verhältnis zu Germaniumdioxid enthaltendem Quarzglas $[v(\text{F}-\text{SiO}_2)/v(\text{Ge}-\text{SiO}_2)]$ beträgt das Abbe-Zahlenverhältnis 1,13.

Die achromatische Linse wird gebildet durch Kombination einer konvexen Linse, die aus einem Glas mit einer großen Abbe-Zahl hergestellt ist, und einer konkaven Linse, die aus einem Glas mit einer kleinen Abbe-Zahl hergestellt ist. Infolgedessen wird die achromatische Linse gebildet aus einer konvexen Linse, die hergestellt ist aus einem hochreinen Quarzglas, das keine Additive enthält, oder einem Fluor enthaltendem, hochreinem Quarzglas und einer konkaven Linse, die aus einem Germanium enthaltendem Quarzglas hergestellt ist.

Allgemein gilt, je größer das Abbe-Zahlenverhältnis ist, umso besser kann die chromatische Aberration in einem großen Wellenlängenbereich entfernt werden. Folglich ist bevorzugt, daß soviel wie möglich Germaniumdioxid enthalten ist. Jedoch wird, wenn eine zu große Menge an Germaniumdioxid zugesetzt wird, das Problem auftreten, daß das Quarzglas undurchlässig wird und die Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen geringer wird. Der Anteil an Germaniumdioxid ist daher vorzugsweise ≤ 50 Mol-%. Besonders bevorzugt ist ein Anteil an Germaniumdioxid zwischen 5 bis 14 Mol-%. Innerhalb dieses Bereiches führt das Germaniumdioxid nicht zu einer Ultraviolettabsorption, so daß die Durchlässigkeit für Ultraviolettstrahlen nicht wesentlich verringert wird.

Als nächstes wird das Quarzglas gemäß der zweiten Ausführungsform beschrieben, das Germaniumdioxid und Boroxid enthält.

Wenn Germaniumdioxid dem Quarzglas zugesetzt wird, erhöht sich der Brechungsindex und die Dispersion und wenn Boroxid dem Quarzglas zugesetzt wird, verringert sich der Brechungsindex, während die Dispersion erhöht wird. Wenn z. B. 5 Mol-% Germaniumdioxid und 10 Mol-% Boroxid Quarzglas zugesetzt wird, steigt sein Brechungsindex für Licht mit einer Wellenlänge von 248 nm um 0,4% verglichen mit dem ohne Zusätzen, und das Dispersionsverhältnis des Quarzglases mit Germaniumdioxid und Boroxid verglichen zu dem Quarzglas ohne Zusätze ($\Delta \text{Ge}-\text{B}-\text{SiO}_2/\Delta \text{SiO}_2$) ist 1,12. Das Abbe-Zahlenverhältnis $[v(\text{SiO}_2)/v(\text{Ge}-\text{B}-\text{SiO}_2)]$ ist 1,11. Infolgedessen kann eine achromatische Linse gebildet werden mit Hilfe einer konvexen Linse, die aus Quarzglas ohne Zusätze oder Fluor enthaltendes hochreines Quarzglas hergestellt ist und einer konkaven Linse, die aus Quarzglas, das Germaniumdioxid und Boroxid enthält, hergestellt ist.

Wie zuvor beschrieben, wird mit immer größeren absoluten Werten für das Abbe-Zahlenverhältnis die chromatische Aberration umso wirksamer entfernt. Folglich ist der Anteil von Germaniumdioxid so groß wie möglich zu wählen. Jedoch ist es bei dem Zusatz einer zu großen Menge von Germaniumdioxid schwierig, eine ausreichende Durchlässigkeit für Excimerlaserstrahlen in einem entfernten Ultraviolett-Wellenlängenbereich zu erzielen. Der Anteil an Germaniumdioxid beträgt daher vorzugsweise 1 bis 30 Mol-% und besonders bevorzugt 10 bis 15 Mol-%. Der Zusatz einer geeigneten Menge an Boroxid zusammen mit Germaniumdioxid ergibt ein gleichmäßigeres Quarzglas. Der Zusatz von Boroxid verringert nicht die Durchlässigkeit in einem entfernten ultravioletten Bereich. Der Anteil von Boroxid beträgt vorzugsweise 5 bis 30 Mol-% und besonders bevorzugt 7 bis 14 Mol-%.

Als nächstes wird das Verfahren zum Herstellen von Quarzglas, das Germaniumdioxid allein oder zusammen mit Boroxid enthält, beschrieben.

Als Ausgangsmaterialien werden Alkoxide von Silicium und Germanium, wie Siliciumtetraethoxide, Germaniumtetraethoxide und ähnliches verwendet. Die Ausgangsmaterialien werden zum Bereitstellen von Quarzglaspulver, das Germanium enthält, hydrolysiert. Das Pulver wird in einer Gesenkpresse oder einer isostatischen Kaltpresse gepreßt und dann gesintert, so daß das Quarzglaspulver vollständig oder teilweise in Glasform übergeht. Zum Erzeugen von Quarzglas, das geeignet ist wirksam Ultraviolettstrahlen mit einer Wellenlänge von ≤ 300 nm durchzulassen, muß die Sinteratmosphäre eine Oxidationsatmosphäre sein und vorzugsweise besteht die Atmosphäre aus Helium und Sauerstoff in einem Verhältnis von 1 : 1. Das gesinterte Quarzglas wird dann in einer Sauerstoffatmosphäre einem isostatischen Heißpressen unterworfen, so daß Quarzglas frei von Einschlüssen bereitgestellt wird. Die Sinteratmosphäre beträgt vorzugsweise 1200 bis 1400°C und die Temperatur und der Druck für die Hochtemperatur- und Hochdruckbehandlung sind vorzugsweise $\geq 1300^\circ\text{C}$ und ≥ 50 MPa. Mit diesen Verfahren ist ein großer Glasblock erhältlich, der keine Fäden oder Streifen und Spannungen aufweist, die für optisches Glas sehr schlecht wären. Zusätzlich hat das so erhaltene Quarzglas eine hervorragende optische Gleichmäßigkeit.

Quarzglas, das Germaniumdioxid und Boroxid enthält, kann mit dem folgenden Verfahren hergestellt werden: Als Ausgangsmaterialien werden Alkoxide von Silicium und Bor wie zuvor beschrieben oder Chloride, wie Siliciumtetrachlorid, Bortrichlorid, Germaniumchlorid und ähnliches verwendet. Diese Ausgangsmaterialien werden zum Bereitstellen von Quarzglaspulver, das Germaniumdioxid und Boroxid enthält, hydrolysiert. Dieses Pulver wird in einer Gesenkpresse, isostatischen Kaltpresse, oder ähnlichem gepreßt und anschließend gesintert in einer Atmosphäre aus Helium oder einem gemischten Gas aus Helium und Sauerstoff, wobei das Quarzglaspulver vollständig oder teilweise verglast. Das sich ergebende Glas wird dann heiß gepreßt oder isostatisch heiß gepreßt. Die Sinteratmosphäre beträgt vorzugsweise 1200 bis 1700°C und die Temperatur und der Druck für die gepreßte, die Sinteratmosphäre beträgt vorzugsweise $\geq 1300^\circ\text{C}$ und ≥ 10 MPa beim Heißpressen und $\geq 1300^\circ\text{C}$

und ≥ 50 MPa beim isostatischen Heißpressen. Mit diesem Verfahren ist ebenfalls ein großer Glasblock herstellbar, der keine Streifen oder Bänder und Spannungen aufweist. Außerdem hat das so erhaltene Quarzglas eine hervorragende optische Gleichmäßigkeit.

Ein weiteres Merkmal der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der achromatischen Linse für Ultraviolettstrahlen, die Germanium enthaltendes Quarzglas oder Germanium und Bor enthaltendes Quarzglas aufweist, in einem optischen System für eine Verkleinerungsprojektionsschichteinrichtung eines Excimerlaser-Steppers. Zum Beispiel haben die von einem KrF Excimerlaser erzeugten Laserstrahlen üblicherweise eine Halbwertsbreite von 0,7 nm. Bei den zur Zeit erhältlichen Ausrichtsystemen (stepper), bei denen die Verkleinerungsprojektion durchgeführt wird, unter Verwendung einer optischen Linse, die lediglich aus Quarzglas zusammengesetzt ist, erreicht die Abweichung der Focallnge (Brennweite) infolge der chromatischen Aberration einige 10 μm , so daß keine deutliche Abbildung bereitgestellt wird. Ein Weg, die chromatische Aberration zu unterdrücken, wäre die Verringerung der Halbwertsbreite des Laserstrahls, das führt aber zu den oben erläuterten Problemen.

Diese Probleme werden weitestgehend durch Verwendung der erfindungsgemäßen achromatischen Linse gelöst. Da die chromatische Aberration durch eine optische Linse korrigierbar ist, ist es nicht erforderlich, die Halbwertsbreite der Laserstrahlen wesentlich zu verringern. Außerdem kann die aus dem erfindungsgemäßen Quarzglas hergestellte optische Linse wesentlich besser bearbeitet werden als das Fluorid. Da das erfindungsgemäße Quarzglas insbesondere eine größere Härte als Fluorid aufweist, ist es weniger anfällig für Kratzer während des Schleifens und Lppens, so daß für das Schleifen und Läppen der Quarzglaslinsen gewöhnliche Schleif- und Lppabriebsmittel für optische Linsen verwendet werden können. Außerdem ist das Schleifen und Läppen der achromatischen Linse gemäß der vorliegenden Erfindung mit sehr hoher Abmessungsgenauigkeit möglich.

Fig. 1 zeigt ein Beispiel der achromatischen Linse, die aus drei einfachen Linsen zusammengesetzt ist. Wie oben beschrieben, werden Konvexlinsen 1, 3, die aus einem Glas mit einer großen Abbe-Zahl hergestellt sind, und eine Konkavlinse 2, die aus einem Glas mit einer kleinen Abbe-Zahl hergestellt ist, kombiniert. Folglich sind die Konvexlinsen 1, 3 aus hochreinem Quarzglas, das keine Zusätze enthält, oder Fluor enthaltendem hochreinem Quarzglas hergestellt und die Konkavlinse 2 ist aus einem Germanium enthaltendem Quarzglas oder einem Germanium und Bor enthaltendem Quarzglas hergestellt. Beide Linsentypen werden kombiniert zum Bilden der achromatischen Linse. Hinsichtlich der Form, Kombination und Anzahl jeder Linse besteht dabei keine Beschränkung.

Die vorliegende Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert, die aber in keiner Weise den Erfindungsgedanken beschränken.

Vergleichsbeispiele 1 bis 6

Hochreines Quarzglas wird bereitgestellt durch Ausschneiden eines geeigneten Abschnitts eines nach dem Bernoulli-Verfahren hergestellten Barrens, und das Fluor enthaltende, hochreine Quarzglas wird hergestellt durch Sintern von gegossenem Quarzglaspulver in einer Atmosphäre eines Siliciumtetrafluoridgases bei 1500°C.

Germanium enthaltendes Quarzglas wird hergestellt unter Verwendung von Alkoxiden von Silicium und Germanium, wie Tetraethoxysilane bzw. Germaniumtetraethoxide, und die durch Hydrolysieren der genannten Elemente erhaltene Pulvermischung wird bei 1500°C in einer Heliumatmosphäre gesintert und ferner bei 1000°C 24 Stunden lang geghrt.

Germanium und Bor enthaltendes Quarzglas wird hergestellt unter Verwendung von Alkoxiden von Silicium, Germanium und Bortetraethoxysilane, Germaniumtetraethoxide bzw. Trimethoxybor, die durch Hydrolysieren der genannten Elemente erhaltene Pulvermischung wird bei 1500°C in einer Heliumatmosphäre gesintert und anschließend bei 1000°C 24 Stunden lang geghrt. Folgende Glasblöcke werden mit den zuvor genannten Verfahren erhalten:

Hochreines Quarzglas (Reinheit $\geq 99,9\%$)
 Fluor enthaltendes hochreines Quarzglas (Fluoranteil 3,9 Mol-%)
 Germanium enthaltendes Quarzglas (Germaniumdioxidanteil: 3,9 Mol-%, 4,1 Mol-%, 13,5 Mol-%),
 Germanium und Bor enthaltendes Quarzglas (Germaniumdioxidanteil: 4,7 Mol-%, Boroxidanteil 9,7 Mol-%).

Jeder der zuvor genannten Quarzglasblcke hat einen Durchmesser von 130 mm und eine Dicke von 30 mm. Bei jedem der zuvor genannten Quarzglasblcke wurde mit Hilfe eines Laserinterferometers die optische Gleichmäßigkeit gemessen. Weiterhin wurde ein Prisma aus jedem der Quarzglasblcke hergestellt zum Messen des Brechungsindex in einem Ultraviolettbereich mit Hilfe eines hochgenauen Spektrophotometers. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle I

Vergleichs- beispiel Nr.	Art	Zusatz- Anteil (Mol-%)	optische Gleich- mäßigkeit $\Delta n \times 10^{-6}$	Brechungs- index bei 248,2 nm	Dispersion (μm^{-1})	Abbezahl (μm)
1	Hochreines Quarzglas	—	2,0	1,508551	0,5608	—0,9069
2	F-enthaltendes Quarzglas	3,9	2,8	1,491160	0,5356	—0,9170
3	Ge-enthaltendes Quarzglas	3,9	2,7	1,518098	0,5917	—0,8757
4	Ge-enthaltendes Quarzglas	4,1	2,8	1,526367	0,6367	—0,8267
5	Ge-enthaltendes Quarzglas	13,5	2,9	1,540501	0,6659	—0,8117
6	Ge, B-enthaltendes Quarzglas	GeO ₂ : 4,7 BO ₃ : 9,7	2,8	1,512670	0,6258	—0,8253

Die optische Gleichmäßigkeit Δn ist kleiner als $3,0 \times 10^{-6}$ in dem hochreinen Quarzglas, dem Fluor enthaltenden, hochreinen Quarzglas, dem Germanium enthaltendem Quarzglas und dem Germanium und Bor enthaltenden Quarzglas, d. h. sie haben ausreichende optische Eigenschaften für optische Materialien für optische Linsen. Außerdem zeigt sich, daß das Germanium enthaltende Quarzglas mit steigendem Germaniumanteil sowohl einen höheren Brechungsindex als eine größere Dispersion aufweist.

Beispiele 1 bis 7, Vergleichsbeispiel 7

Jede Konkavlinse 1, 3, die in Fig. 1 gezeigt ist, wird hergestellt unter Verwendung von hochreinem Quarzglas (Reinheit $\geq 99,99\%$) und Fluor enthaltendem, hochreinem Quarzglas (Fluoranteil 3,9 Mol-%), die in der gleichen Weise wie bei den Vergleichsbeispielen 1 und 2 hergestellt werden. Eine Konkavlinse 2 wird hergestellt sowohl unter Verwendung von Germaniumdioxid enthaltendem Quarzglas (Germaniumdioxidanteil 4,1 Mol-%, 7,0 Mol-%, 13,5 Mol-%) als auch Germaniumdioxid und Boroxid enthaltendem Quarzglas (Germaniumdioxidanteil 4,7 Mol-%, Boroxidanteil 9,7 Mol-%) in gleicher Weise wie bei den Vergleichsbeispielen 3 bis 6. Als nächstes werden die beiden Konkavlinsen 1, 3 und die Konkavlinse 2 miteinander kombiniert und eine Dreifachlinse wie in Fig. 1 gezeigt, aufgebaut. Jede Linse wird hergestellt durch Schleifen in die gewünschte Abmessung und Größe unter Verwendung eines Grobschleifisches und Schleifsaand und abschließend wird geprüft, ob die Dimensionen jeder Linse innerhalb der Toleranzen liegen.

Die zuvor genannten Arbeitsschritte sind die gleichen wie beim Produktionsablauf von gewöhnlichen Linsen, ohne daß komplizierte Schritte wie beim Fluorid notwendig wären. Außerdem hatten die so erhaltenen Linsen keine Kratzer, die manchmal bei Fluoridlinsen auftreten.

Unter Verwendung der mit Hilfe der Konkavlinsen und der Konkavlinse gebildeten achromatischen Linse werden Messungen der chromatischen Aberration in Längsrichtung durchgeführt, die sich einstellen, wenn KrF-Eximerlaserstrahlen mit verschiedenen Halbwertsbreiten von einer Sammellinse gebündelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle II gezeigt. Tabelle II zeigt außerdem als Vergleichsbeispiel die chromatische Aberration einer monochromatischen Linse (Dreifachlinse) die aus drei Linsen zusammengesetzt ist, die alle aus Quarzglas ohne Zusätze hergestellt sind.

Tabelle II

Nr.	Linse 1	Linse 1,3	Abbezahl- Verhältnis $v\text{SiO}_2/v\text{Ge}-\text{SiO}_2$	Chromatische Aberration [nm] bei jeder Laserbreite			
				0,003	0,005	0,007	0,010
Beispiel 1	41 Mol-% Ge-enhaltendes Quarzglas	Hochreines Quarzglas	1,036	0,302	0,498	0,654	0,996
Beispiel 2	7,0 Mol-% Ge-enhaltendes Quarzglas	Hochreines Quarzglas	1,097	0,232	0,391	0,493	0,671
Beispiel 3	13,5 Mol-% Ge-enhaltendes Quarzglas	Hochreines Quarzglas	1,117	0,209	0,360	0,448	0,583
Beispiel 4	4,1 Mol-% Ge-enhaltendes Quarzglas	3,9 Mol-% F-enhaltendes Quarzglas	1,047	0,289	0,477	0,623	0,931
Beispiel 5	7,0 Mol-% Ge-enhaltendes Quarzglas	3,9 Mol-% F-enhaltendes Quarzglas	1,109	0,218	0,372	0,465	0,617
Beispiel 6	13,5 Mol-% Ge-enhaltendes Quarzglas	3,9 Mol-% F-enhaltendes Quarzglas	1,130	0,194	0,341	0,420	0,531
Beispiel 7	Ge, B-enhaltendes Quarzglas ¹⁾	Hochreines Quarzglas	1,111 ²⁾	0,1	0,2	0,4	0,6
Vergleichs- beispiel 7	Hochreines Quarzglas	Hochreines Quarzglas	1,000	0,4	0,6	0,8	1,2

Anm.:

¹⁾ GeO₂: 4,7 Mol-%BO₂: 9,7 Mol-%²⁾ SiO₂/Ge, B-SiO₂

Wie aus Tabelle II ersichtlich, hat die achromatische Linse unter Verwendung eines Germanium enthaltenden Quarzglas oder Germanium und Bor enthaltendem Quarzglas eine kleinere chromatische Aberration als die monochromatische Linse, d. h., daß die achromatische Linse gemäß der vorliegenden Erfindung eine hervorragende Korrekturwirkung auf die chromatische Aberration hat.

Wie aus der oben stehenden Beschreibung deutlich wird, hat die erfindungsgemäße achromatische Linse für Ultraviolettstrahlen eine hohe optische Gleichmäßigkeit, eine hervorragende chromatische Aberration-Korrekturwirkung und eine hervorragende Haltbarkeit. Außerdem verglichen mit Fluorit, ist das Germanium enthaltende Quarzglas und das Germanium und Bor enthaltende Quarzglas, das gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet wird, einfach herstellbar, insbesondere beim hochgenauen Schlußbearbeiten und es können daraus große Linsen hergestellt werden. Daher sind die erfindungsgemäßen achromatischen Linsen für Ultraviolettstrahlen in einem weiten Bereich von optischen Vorrichtungen, bei denen Ultraviolettstrahlen eingesetzt werden, verwendbar z. B. bei optischen Systemen von Excimerlaser-Ausrichteinrichtungen (stepper).

Patentansprüche

1. Achromatische Linse für Ultraviolettstrahlen mit:
 - (A) hochreinem Quarzglas mit einer Reinheit von $\geq 99,9\%$ oder Fluor enthaltendes hochreines Quarzglas mit einer Reinheit von $\geq 99,9\%$ und
 - (B) Quarzglas mit Germaniumdioxid.
2. Achromatische Linse für Ultraviolettstrahlen nach Anspruch 1, wobei das Quarzglas (B) ≤ 50 Mol-% Germaniumdioxid enthält.
3. Achromatische Linse für Ultraviolettstrahlen nach Anspruch 1, wobei das Quarzglas (B) 5 bis 40 Mol-% Germaniumdioxid enthält.
4. Achromatische Linse für Ultraviolettstrahlen mit:
 - (A) hochreinem Quarzglas mit einer Reinheit von $\geq 99,9\%$ oder Fluor enthaltendes hochreines Quarzglas mit einer Reinheit von $\geq 99,9\%$ und
 - (B) Quarzglas mit Germaniumdioxid und Boroxid.
5. Achromatische Linse für Ultraviolettstrahlen nach Anspruch 4, wobei das Quarzglas (B) 1 bis 30 Mol-% Germaniumdioxid und 5 bis 30 Mol-% Boroxid enthält.
6. Achromatische Linse für Ultraviolettstrahlen nach Anspruch 4, wobei das Quarzglas (B) 10 bis 15 Mol-% Germaniumdioxid und 7 bis 14 Mol-% Boroxid enthält.
7. Excimerlaser-Verkleinerungs-Projektions-Ausrichteinrichtung, die ein optisches System aufweist, das eine achromatische Linse nach einem der Ansprüche 1 bis 6 enthält.

DE 40 08 383 A1

einer achromatischen Linse für Ultraviolettstrahlen, die eine hohe Durchlässigkeit für Ultraviolettstrahlen mit einer Wellenlänge von ≤ 300 nm aufweist, wobei die achromatische Linse gebildet wird durch (A) hochreines Quarzglas mit einer Reinheit von $\geq 99,9\%$ oder Fluor enthaltendem hochreinem Quarzglas mit einer Reinheit von $\geq 99,9\%$ und (B) Quarzglas, das Germaniumdioxid enthält.

8. Excimerlaser-Verkleinerungsprojektions-Ausrichteinrichtung, die ein optisches System aufweist mit einer achromatischen Linse für Ultraviolettstrahlen, die eine hohe Durchlässigkeit für Ultraviolettstrahlen mit einer Wellenlänge von ≤ 300 nm aufweist, wobei die achromatische Linse gebildet wird aus (A) hochreinem Quarzglas mit einer Reinheit von $\geq 99,9\%$ oder Fluor enthaltendem hochreinem Quarzglas mit einer Reinheit von $\geq 99,9\%$ und (B) Quarzglas mit Germaniumdioxid und Boroxid.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG. 1

